第 28 卷　第 1 期　　腐蚀科学与防护技术　　Vol.28　No.1
2016年 1 月　　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　　Jan.　2016

温度对S135钻杆钢在3.5%KCl溶液中腐蚀行为的影响

杨　宝[1]　许天旱[1]　刘永刚[2]　王　荣[1]　何　松[1]

1. 西安石油大学材料科学与工程学院　西安　710065;
2. 中国石油集团石油管工程技术研究院　西安　710065

摘要: 基于理论分析和采用挂片实验、SEM以及电化学测量技术，研究了S135钻杆钢在不同温度下3.5%KCl溶液中的腐蚀行为。结果表明：钻杆钢试样开路电位随着温度升高负移；不同温度下的腐蚀控制因素是造成腐蚀速率变化的主要原因；电化学腐蚀主要受阳极反应控制；系统“弥散效应”随温度升高而增强，平均腐蚀速率呈现先增加后降低的趋势。

关键词: S135钻杆钢　KCl溶液　挂片实验　电化学测试　腐蚀速率
中图分类号: TG172　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002-6495(2016)01-0045-06

Effect of Temperature on Corrosion Behavior of S135 Drill Steel in 3.5%KCl Solution

YANG Bao[1], XU Tianhan[1], LIU Yonggang[2], WANG Rong[1], HE Song[1]

1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;
2. Tubular Goods Research Center of CNPC, Xi'an 710065, China

Abstract: Effect of temperature on corrosion behavior of S135 steel in 3.5%KCl solution was studied by means of immersion test, electrochemical measurement techniques and scanning electron microscope. The results indicated that the open circuit potential of the steel exhibits negative shifts with the increasing temperature; the electrochemical corrosion of the steel is mainly controlled by the anodic reaction; while the diffusion effect in corrosion system is enhanced with increasing temperature. The average corrosion rate of the S135 drill steel increased firstly and then decreased with time.

Key words: S135 drill pipe steel, KCl solution, corroded test pieces, electrochemical test, corrosion rate

1 前言

近年来，随着石油勘探和开发的力度逐年增加，各种复杂因素综合作用导致钻具失效情况日益增多，新的钻井工艺和地质构造对钻具性能提出了更高的要求。其中疲劳失效、腐蚀失效、腐蚀-疲劳失效、过载失效、应力腐蚀失效、脆性断裂失效、机械损伤失效和产品缺陷是钻具失效的主要原因[1]。由于钻具在较为恶劣的条件下服役，其中含有大量Cl^-及其它阴阳离子，对钢的腐蚀过程和腐蚀速率具有显著影响[2],而Cl^-是造成局部腐蚀的主要因素，它会破坏钢表面的钝化膜从而促进点蚀成核率，造成相当严重的点腐蚀[3,4]，一旦点蚀形成，腐蚀坑内的自腐蚀催化作用会导致点蚀速率的极大加速[5]，从而导致

定稿日期: 2015-03-20
项目基金: 西安石油大学材料加工工程重点学科项目 (YS32030203) 和中国石油天然气集团公司石油管工程重点实验室预研及探索基金项目 (Z12201) 资助
作者简介: 杨宝，男，1988年生，硕士
通讯作者: 许天旱，E-mail:xutianhan@xsyu.edu.cn，研究方向为材料性能表征
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.066

钻具强度降低甚至失效。

目前大多数研究都是以NaCl为主，而针对蒙脱石页岩和伊利石页岩地层，大部分使用以KCl为主的钾基钻井液，关于其在不同温度下对钻具腐蚀性能的研究鲜有报道。本文采用静态挂片实验和电化学测量技术研究了不同温度下3.5%KCl溶液中S135钻杆钢的腐蚀行为。通过挂片实验获得不同温度下S135钻杆钢的平均腐蚀速率和腐蚀形貌，并对电化学极化曲线和电化学阻抗谱解析及数据拟合得到主要的电化学腐蚀参数，对这些参数和形貌进行了分析并总结了实验条件下的腐蚀规律，为S135钻杆钢的工程应用和腐蚀保护提供参考。

2 实验方法

实验材料是钢级为S135的钻杆钢，主要化学成分 (质量分数，%)：C 0.24，Si 0.27，Mn 0.86，P 0.012，S 0.0023，Cr 1.33，Mo 0.71，Fe余量。其中API SPEC 5D-2005规定P≤0.03，S≤0.03，材料满足标准要求。显微组织为典型的回火索氏体。腐蚀溶液为3.5% KCl溶液，用蒸馏水和KCl (分析纯) 配制而成。

实验采用尺寸为50 mm×20 mm×7 mm的试样，工作表面为钻杆带锈层的外表面，除工作表面外，其余面用砂纸打磨、无水乙醇清洗并吹干，用环氧树脂密封非工作表面，并用电子天平称重，精确到0.1 mg，测量并计算实际工作表面积。

静态挂片试验设置3组平行实验，用恒温水浴锅保温，实验周期为1440 h。实验结束后取出试样用蒸馏水冲洗表面腐蚀介质并用毛刷和10%盐酸清除腐蚀产物，用无水乙醇脱水并烘干后用电子天平称重，用失重法计算其平均腐蚀速率[6]：

$$v = \frac{8.76(m_0 - m_1)}{s \cdot t \cdot \rho} \tag{1}$$

式中：v为平均腐蚀速率，mm/a；m_0和m_1分别为实验前后试样的质量，g；s为试样实际工作面积，m^2；t为试样腐蚀时间，h；ρ为金属的密度，g/cm^3；并在VHX-600超景深显微镜下观察试样宏观腐蚀形貌，用JSM-6390A型扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样腐蚀表面。

在PARSTAT2273电化学测试系统上用三电极体系进行测试。采用1L玻璃电解池作为电解池，工作电极为钻杆钢带锈层外表面试样，工作面积为10 mm×10 mm，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为铂金电极。开路电位E_{op}测量时间为30 min；电化学阻抗谱测试频率f为100 kHz~5 mHz，阻抗测量信号幅值为10 mV的正弦波[7]；极化曲线扫描速率为0.5 mV/s。用Cview和Zview软件分别对极化曲线和阻抗谱进行解析获得电化学参数。所有实验均分别在常温，40，65和90 ℃下进行。

3 结果与讨论

3.1 挂片试验

腐蚀挂片实验结果如图1所示。可知，S135钻杆钢在实验温度下随着温度的升高腐蚀速率先增加后减小，在常温下腐蚀速率最低，在65 ℃达到最大值。这是因为腐蚀速率的大小主要与溶液中氧溶量有关。温度的升高导致溶液中的溶解氧扩散速率增加，在65 ℃以下时，温度的增加导致氧分子扩散加剧，溶液中氧溶量减小效应不足以抵消电化学腐蚀增强效应，因而腐蚀速率增加；超过65 ℃，溶液中的氧含量随温度的升高而急剧降低，因而腐蚀速率有所降低。

图2a~d分别为S135钢在不同温度下3.5%KCl溶液中的腐蚀宏观形貌图。由图2可知，4种温度下Cl^-溶液中挂片表面均存在麻点，这是由于该处金属处于活化状态，是溶液中的O_2和Cl^-竞争吸附的结果[8]。随着温度的升高，这种活化态越来越明显。常温下麻点分布较少且相对均匀；40 ℃挂片表面麻点增多，出现局部原始锈层的剥落；65 ℃钢的表面发生严重的腐蚀，原始锈层全部脱落，局部出现较深的腐蚀坑；90 ℃下试样表面局部腐蚀坑底部出现致密深褐色腐蚀产物，腐蚀产物的堆积一定程度上阻碍了Cl^-的扩散和渗透，从而降低了钢的腐蚀速率。这与失重法测得钻杆平均腐蚀速率结果是一致的。

选取4种不同温度下3.5%KCl溶液中的表面除锈腐蚀试样，采用SEM观察腐蚀试样表面形貌，如图3所示。由图3a~d的变化可以看到常温下基体与腐蚀产物之间明显存在一层致密的保护层，在保护

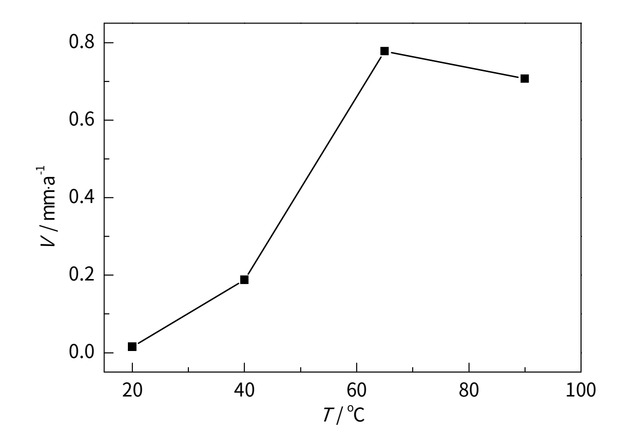


图1 不同温度下3.5%KCl溶液中S135钢挂片实验平均腐蚀速率

Fig.1 Average corrosion date of corroded test pieces for S135 steel in 3.5%KCl solution at different temperatures

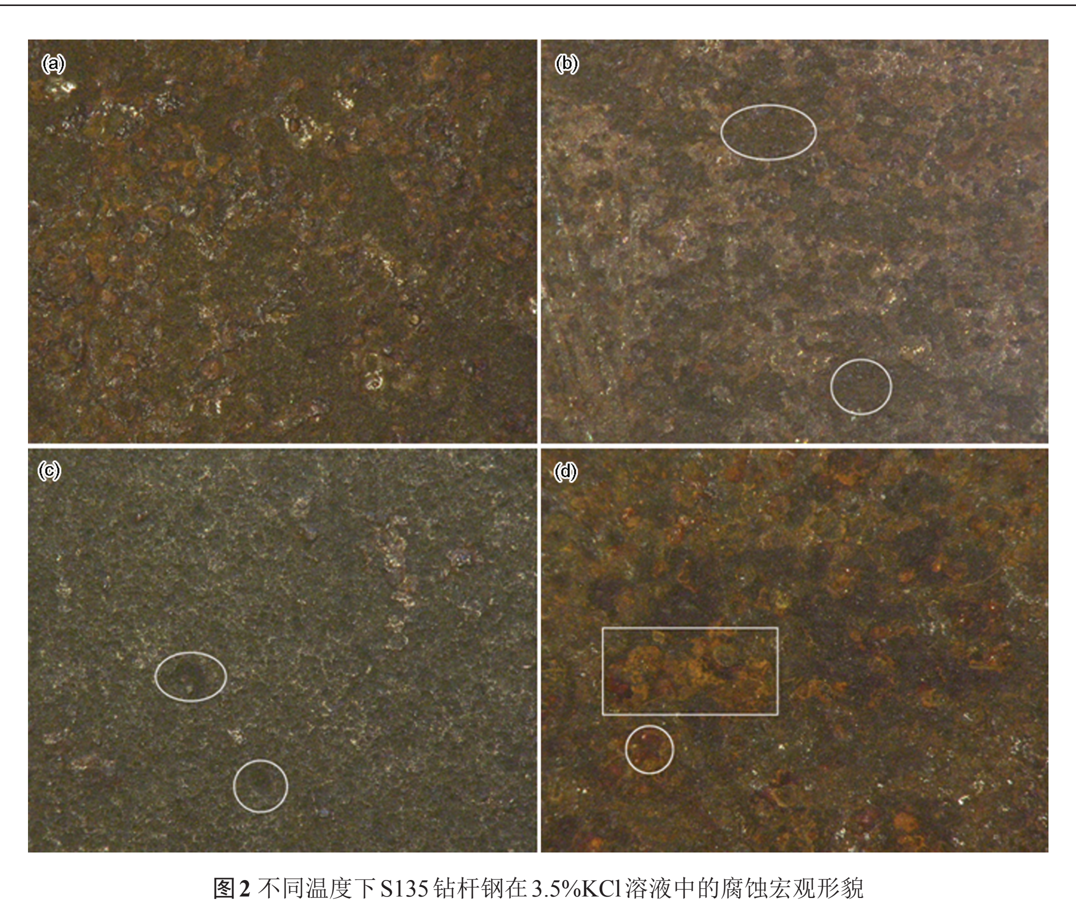


图2 不同温度下S135钻杆钢在3.5%KCl溶液中的腐蚀宏观形貌

Fig.2 Macro-morphologies for S135 drill steel in 3.5%KCl solution at different temperatures: (a) room temperature, (b) 40 ℃, (c) 65 ℃, (d) 90 ℃

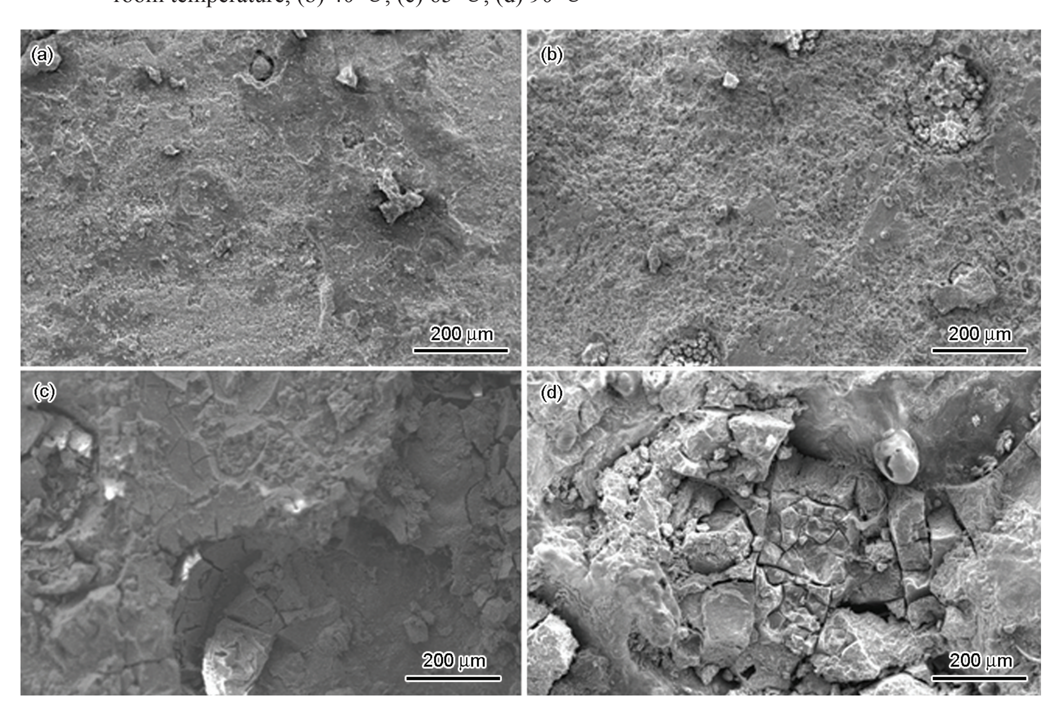


图3 不同温度下S135钻杆钢在3.5%KCl溶液中的腐蚀微观形貌

Fig.3 Micro-morphologies for S135 drill steel in 3.5%KCl solution at different temperatures: (a) room temperature, (b) 40 ℃, (c) 65 ℃, (d) 90 ℃

层破损处呈现龟裂小块状形貌，具有明显的局部腐蚀特征，这是Cl^-腐蚀的结果；在40 ℃下腐蚀坑内存在大量的腐蚀产物，而腐蚀坑外则是凹凸不平，几乎观察不到腐蚀产物，腐蚀形貌呈现明显的点腐蚀特征；在65 ℃时腐蚀坑深而大，块状颗粒遍布坑内且存在较多微裂纹，而坑外部呈现台阶剥离状，微裂纹

较少，腐蚀产物与基体吸附性较差容易脱落，这主要是溶液温度与含氧量较好的匹配以及Cl^-的自催化作用的结果，因而导致腐蚀加剧；90 ℃时腐蚀坑内颗粒大小不一，边缘呈泥状分布且有少量腐蚀产物附着，局部腐蚀有所增强。随着温度的升高Cl^-的作用效果越来越强，因而钢的耐腐蚀性逐渐降低，其中Cl^-多以局部腐蚀和点腐蚀为主，这与试样宏观分析结果一致。

3.2 开路电位

图4为S135钻杆钢在不同温度下3.5%KCl溶液中的开路电位E_{op}随测试时间t的变化关系图。从图中可以看出，随着实验温度的升高，E_{op}总体呈现下降趋势，其中常温条件下变化最为缓慢。随着温度的升高材料的开路电位E_{op}不断负移，这表明材料的电化学活性或热力学趋势增大，从而腐蚀倾向性增大。

3.3 极化曲线

图5为S135钻杆钢的动电位极化曲线，表1为该条件下的电化学参数。由图5可以看到其阳极极化曲线出现明显的钝化台阶，且随着温度的升高，钝化台阶逐渐降低，钝化程度减小，这是因为金属原外表层为带锈层表面，存在一定的钝化，在低温下能有效阻碍溶液中侵蚀性离子到达金属基体而发生严重的腐蚀。随着温度的升高，钝化膜在Cl^-的作用下出现局部开裂脱落，从而失去保护效果而腐蚀增加。

由图5和表1可知，阴极极化曲线的Tafel斜率比阳极小，这说明腐蚀反应主要受阳极氧化还原反应控制。随着温度的升高，阳极Tafel常数b_a变化不明显，而阴极b_c则持续减小，说明阴极氧化还原反应的发生受到抑制。β和α分别为阳极和阴极的电荷传递系数，当$\beta=\alpha=0.5$且$\beta+\alpha=1$时，阳极极化与阴极极化对称，腐蚀过程为电子传递电荷。由表1可知，在不同温度下β和α均小于0.5，$\beta+\alpha<1$，因此腐蚀过程为离子传递电荷[9]，这是通过影响电极反应电荷传递方式和过程来影响腐蚀速率的。随着温度的升高，阴极离子传递电荷作用持续减弱，而阳极则先减弱后增强再减弱，在65 ℃时阳极离子传递电荷程度最大，超过一定温度后则有所减弱，这是由于新生成腐蚀产物阻碍的结果。对整个系统来说90 ℃时离子传递电荷程度最大。

由表1可知，在实验温度小于65 ℃时，自腐蚀电流密度I_{corr}随着温度升高而增大，腐蚀加剧，超过65 ℃时I_{corr}略有减小，腐蚀反应有所减缓，这与挂片

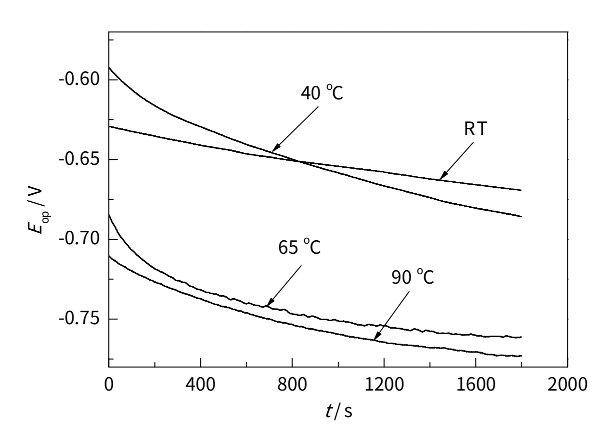


图4 S135钻杆钢在3.5%KCl溶液中不同温度下的开路电位

Fig.4 Open circuit potential for S135 drill steel in 3.5% KCl solution at different temperatures

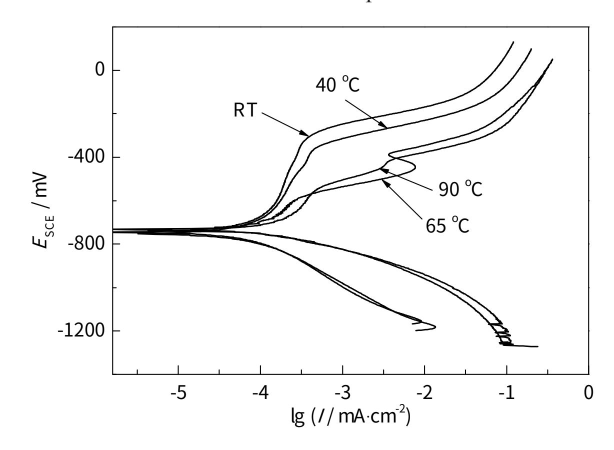


图5 S135钻杆钢在3.5%KCl溶液中不同温度下的极化曲线

Fig.5 Polarization curves for S135 drill steel in 3.5%KCl solution at different temperatures

表1 不同温度下3.5%KCl溶液中S135钻杆钢的电化学参数

Table 1 Fitting electrochemical parameters of S135 drill steel in 3.5%KCl solution at different temperatures

Temperature ℃	E_{corr} mV	I_{corr} mA·cm^{-2}	b_a mV·dec^{-1}	b_c mV·dec^{-1}	β	α	$\beta+\alpha$	V mm·a^{-1}
RT	−745.5	0.0463	219.98	147.26	0.134	0.201	0.335	0.5387
40	−752.6	0.0472	200.678	143.66	0.155	0.216	0.371	0.5491
65	−734.3	0.0983	272.53	93.13	0.123	0.360	0.483	1.1436
90	−732.1	0.0960	241.19	79.04	0.149	0.456	0.605	1.1169

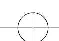


表2 不同温度下3.5%KCl溶液中S135钻杆钢电化学阻抗谱拟合参数

Table 2 Fitting data of electrochemical impedance spectroscopy of S135 drill steel in 3.5%KCl solution at different temperatures

Temperature ℃	R_s Ω•cm²	Q_f μF•cm⁻²	R_f Ω•cm²	n	Q_{dl} μF•cm⁻²	R_{ct} Ω•cm²	W Ω•cm²	R_p Ω•cm²
RT	27.22	2.491	41.72	0.71	60.96	107.3	0.003816	149.02
40	32.85	9.527	42.77	0.78	300.5	112.6	0.009327	155.37
65	1.71	102.8	1.263	0.56	935.5	1.577	0.03294	2.840
90	2.563	26.3	1.263	0.41	468.2	2.654	0.08254	3.917

实验结果一致。一方面这是因为对于阳极电极反应来说可用Arrhenius公式[10]来表示电极反应速率常数与时间的关系：

$$\ln K = -\frac{E_R}{RT} + B \tag{2}$$

其中，K为阳极反应速度率数，E_R为反应活化能，R为摩尔气体常数，T为热力学温度，B为频率因数。由式(2)容易看出在E_R不变时，温度的升高会增大K值，因而阳极反应加速，这对于活化控制来说尤为显著；另一方面，随着温度的升高，溶液中的含氧量会逐渐减小，这导致阴极极化率增大，从而抑制了阴极氧还原反应的进行；温度的升高还增加了体系氧的传质速率，在40 ℃以下S135钢的腐蚀速率不大，而当温度升高到65 ℃时，腐蚀速率增加了1倍，这是因为阳极反应速率的增加，电极表面腐蚀产物难以吸附而抑制阴极的还原过程所致。

3.4 电化学阻抗谱

图6为S135钻杆钢在不同温度下3.5%KCl溶液中的电化学阻抗谱Nyquist图，相应的等效电路如图7所示。其中，R_s为溶液电阻，Q_f为腐蚀产物等效电容，R_f为腐蚀产物等效电阻，Q_{dl}代表双电层电容的常相位角元件，R_{ct}为电荷传递电阻，W表示Warburg阻抗等效元件，R_p为极化电阻，n代表弥散指数。

由图6可以看出，在常温下低频部分近似为一条45°的直线，说明此时浓差极化和化学极化并存[11]，表现出扩散控制现象，材料具有较好的耐蚀性，这可能与电极材料表面原始状态有关，这与极化曲线分析结果一致。S135钻杆钢的EIS谱都呈现出两个时间常数，高频容抗和Warburg阻抗。而且容抗弧并非完整的半圆，其圆心位于阻抗复平面第四象限，因而存在严重的"弥散效应"，通常弥散效应是由电极表面不平整状态引起的[12]，这和实际电极表面情况相吻合。Warburg阻抗即浓度极化阻抗，由半无限扩散过程引起，反映浓度和扩散对电极反应的影响[13]。

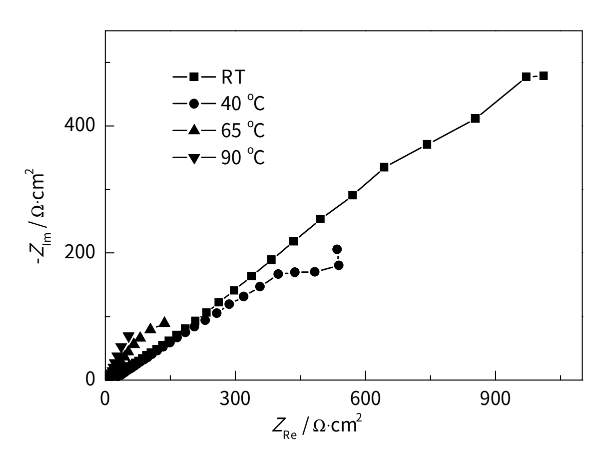


图6 S135钻杆钢在3.5%KCl溶液中不同温度下的电化学阻抗谱

Fig.6 Electrochemical impedance spectroscopy of S135 drill steel in 3.5% KCl solution at different temperatures

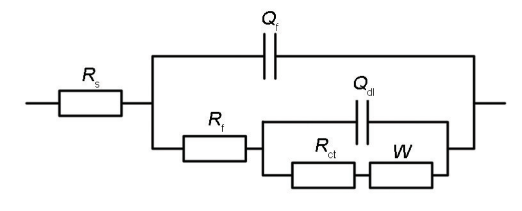


图7 S135钻杆钢锈层试样的等效电路图

Fig.7 Equivalent circuit for rust layer specimen of S135 drill steel

由表2可知，随着实验温度的升高，极化电阻R_p先略微增大后急剧减小，最后有所增大。这表明一方面双电层电容阻抗Q_{dl}和腐蚀产物等效电阻R_f也先增大而后减小，另一方面电荷传递电阻R_{ct}的减小与Warburg阻抗共同作用使得腐蚀电流密度I_{corr}先增大后略有减小，因而腐蚀速率先增加后略有减小。这与上述极化曲线拟合数据得到的结果一致。

4 结论

(1) 在3.5%KCl溶液中，S135钻杆钢试样开路电位随着温度升高而负移，电化学活度增大，腐蚀倾向增大，常温下电位变化最小。

(2) S135钻杆钢试样在3.5%KCl溶液中电化学腐蚀主要受阳极反应控制，随着温度升高，带锈层钻杆表面钝化程度减小，同时系统“弥散效应”也随温度升高而增强。

(3) 随着温度的升高，3.5%KCl溶液中S135钻杆钢试样平均腐蚀速率呈现先增加后降低的趋势，并在65 ℃附近出现最大值。

参考文献

[1] 刘永刚, 陈绍安. 复杂井深钻具失效研究 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2010

[2] 陈长风, 路民旭, 赵国仙等. 温度、Cl^-浓度、Cr元素对N80钢CO_2腐蚀电极过程的影响 [J]. 金属学报, 2003, 39(8): 848

[3] Azzerri N, Mancia F, Tamba A. Electrochemical prediction of corrosion behavior of stainless steels in choride- containing water [J]. Corros. Sci., 1982, 22(7): 675

[4] Grigoris E K, Stefano M S. Pitting corrosion of artificially aged T6AA2024/SiC_p composites in 3.5wt.%NaCl aqueous solution [J]. Corros. Sci., 2007, 49(6): 2711

[5] 韩燕, 赵雪会, 白真权等. 不同温度下超级13Cr在Cl^-+CO_2环境中的腐蚀行为研究 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2010

[6] Liu Y H, Zhang P E. Principles of Metal Erosion [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 1993

[7] 孙建波, 柳伟. 高矿化度介质中J55钢的CO_2腐蚀电化学行为 [J]. 金属学报, 2008, 44(8): 991

[8] 王荣. 管道的腐蚀与控制 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2013: 85

[9] Gileadi E, Kirowa-Eisner E. Some observations concerning the Tafel equation and its relevance to charge transfer in corrosion [J]. Corros. Sci., 2005, 47(12): 3068

[10] Cheng Y F, Steward F R. Corrosion of carbon steel in high-temperature water studied by electrochemical techniques [J]. Corros. Sci., 2004, 46(10): 2405

[11] 赵永韬，郭兴蓬.混合控制下腐蚀过程的电化学动力学参数测定 [J]. 物理化学学报, 2006, 22(10): 1281

[12] 曹楚南. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002

[13] Benzaid A, Gabrielli C, Huet F, et al. Investigation of the electrochemical noise generated during the stress corrosion cracking of a 42CD4 steel electrode [J]. Mater. Sci. Forum, 1992, 111/112: 167

